

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068320

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/92

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-255109

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

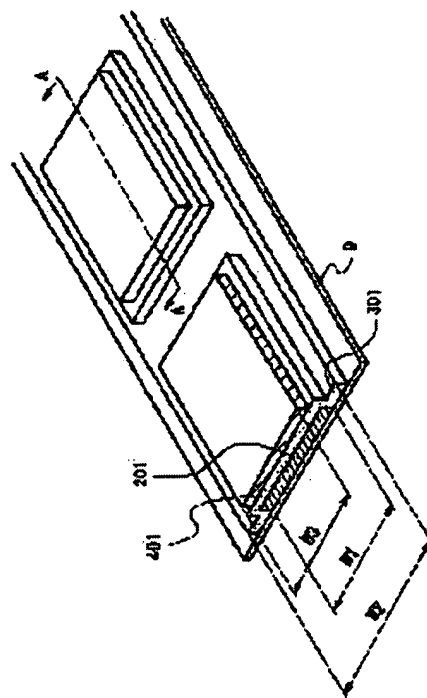
(22)Date of filing : 24.08.2001

(72)Inventor : WATANABE MASARU  
KAMIYAMA YASUHIRO(54) MANUFACTURING METHOD OF FILM ELECTRODE JOINTED BODY FOR FUEL  
CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a film electrode jointed body for a fuel cell by which productivity of the fuel cell is raised and the performance of the fuel cell is improved.

SOLUTION: A base 9 is continuously carried and a first catalyst layer 210 is formed thereon by applying a paint containing a solid holding a noble metal and a hydrogen ion conductive resin. A polymer electrolyte layer 301 is formed on the first catalyst layer 201 by applying a paint containing hydrogen ion conductive resin as the main component. A secondary catalyst layer 401 is formed by applying a paint containing the solid holding a noble metal to obtain a three layered zone. The film electrode jointed body is obtained by stamping the three layered structure. The paint is so applied that the width of each layers may fill a predetermined relation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68320

(P2003-68320A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	4/86		4/86
	4/88		4/88
	4/92		4/92
	8/10		8/10
			E 5 H 0 1 8
			B 5 H 0 2 6
			K

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-255109(P2001-255109)

(22) 出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡辺 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 上山 康博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

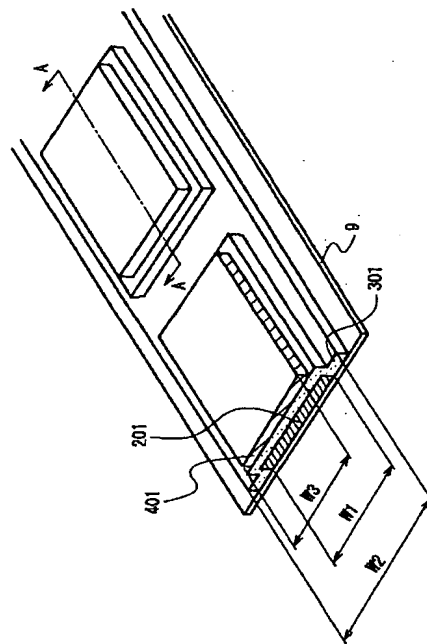
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜電極接合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の生産性が飛躍的に高められると同時に、得られる燃料電池の性能も大きく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 基材9を連続して移送し、その上に貴金属担持固形物と水素イオン導電性樹脂とを含む塗料を塗布して基材9上に第一の触媒層201を形成し、次に水素イオン導電性樹脂を主成分とする塗料を塗布して第一の触媒層201上に高分子電解質層301を形成し、次いで貴金属担持固形物と水素イオン導電性樹脂とを含む塗料を塗布して第二の触媒層401を形成して三層積層帯を得る。続いて、この三層積層帯を打ち抜きして膜電極接合体を得る。ここでは各層の幅が、所定の関係を満たすように塗料を塗布する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材を連続して移送し、前記基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して基材上に第一の触媒層を形成し、それと同時にまたはその後に前記樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布して前記第一の触媒層上に高分子電解質層を形成し、それと同時にまたはその後に前記固形物と前記樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記電解質層上に第二の触媒層を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層の幅 $W_1$ 、前記電解質層の幅 $W_2$ 、および前記第二の触媒層の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_2 \leq W_3$ を満たすように塗料を塗布することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項2】 前記第一の触媒層と前記第二の触媒層は、互いの外縁が重なる矩形形状になるように塗料を間欠的に塗布することを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項3】 前記第一の触媒層と前記第二の触媒層のそれぞれの固形分濃度が10～99%となるように各層を形成することを特徴とする請求項2に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項4】 基材を連続して移送し、前記基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布し、それと同時にまたはその後に前記樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布して、前記基材上に触媒層と高分子電解質層よりなる二層積層帯を形成し、その後に前記固形物と前記樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記二層積層帯上に第二の触媒層を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層と前記第二の触媒層は、互いの外縁が重なる矩形形状となるように塗料を間欠的に塗布することを特徴とする請求項1または3に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項5】 基材を連続して移送し、前記基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記基材上に第一の触媒層を形成し、その後に前記樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布し、それと同時にまたはその後に前記固形物と前記樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記第一の触媒層上に高分子電解質層と触媒層よりなる二層積層帯を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層と前記第二の触媒層は、互いの外縁が重なる矩形形状になるように塗料を間欠的に塗布することを特徴とする請求項1または3に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項6】 前記第一の触媒層および前記電解質層の

それぞれの固形分濃度が15～99%となるように各層を形成することを特徴とする請求項3に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項7】 前記第一の触媒層の固形分濃度が15～99%、前記電解質層の固形分濃度が15～99.9%となるように各層を形成することを特徴とする請求項4または5に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項8】 前記第一の触媒層を構成する矩形形状における、基材の移送方向の長さ $L_1$ 、前記電解質層を構成する矩形形状における、同方向の長さ $L_2$ 、および前記第二の触媒層を構成する矩形形状における、同方向の長さ $L_3$ が、 $L_1 \leq L_2$ と $L_2 \leq L_3$ を満たすように塗料を塗布することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項9】 前記第二の触媒層を形成し、次にその表面にガス透過型集電体を貼着することを特徴とする請求項2または8に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項10】 高分子電解質からなる帯状体を連続して移送し、前記帯状体の両側の面から、貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状にほぼ同時に塗布して前記帯状体上に第一の触媒層と第二の触媒層を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層の幅 $W_1$ 、前記電解質層の幅 $W_2$ 、および前記第二の触媒層の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_2 \leq W_3$ を満たすように塗料を塗布することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項11】 前記第一触媒層と第二の触媒層を、その固形分濃度が15～99%となるように形成し、次に前記第一触媒層と第二の触媒層の表面にガス透過型集電体を貼着することを特徴とする請求項10に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池に使用される膜電極接合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料ガスと、酸素等エアールを含む酸化剤ガスを電気化学的に反応させて電力エネルギーを発生させるものである。高分子電解質型燃料電池は、燃料電池の一種である。高分子電解質型燃料電池を構成する単電池の一例を図9に示す。

【0003】図9において、31は高分子電解質膜（以下、高分子膜という）、水素イオン導電性膜として使用される。32は燃料極であり、カーボンシートと撥水層よりなるガス拡散層（ガス透過型集電体等）と触媒層より構成される。33は空気極であり、燃料極と同様のガス拡散層と、触媒層より構成される。34、35はセバ

レータであり、単電池を接合して燃料電池を構成するとき燃料極に入る水素と空気極に入る空気とが混じるのを防ぐ役割を果たすものである。このうち、膜電極接合体は、高分子電解質膜 31 と、燃料極 32、空気極 33 のそれぞれの触媒層とが接着されてなるものである。

【0004】このような高分子電解質型燃料電池は、次のようにして作製される。まず、貴金属触媒を担持するカーボン粉末を触媒体とし、これに結合剤樹脂を混合して触媒層用ペーストを作製する。さらに、水素を含む燃料ガスの通気性と電子導電性を併せ持った、例えば撥水処理を施したカーボンペーパー等でガス拡散層を形成し、このガス拡散層上に前述したペーストを塗布して触媒層を形成して電極を作製する。続いてこの電極を高分子膜の両面から接着して高分子電解質型燃料電池の単電池を作製する。

【0005】この高分子電解質型燃料電池において、触媒層と高分子膜とが接着された膜電極接合体は、高分子膜（高分子層）の表面に触媒層を直接形成する方法や、フィルム等の基材上に電極を形成したものを高分子膜に転写する方法等によって製造される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような方法では、一般に触媒層等の各層を個別に塗布して形成するため燃料電池の生産性が低い。

【0007】また、各層の層間での接着を、各層を塗布して形成した後に行うため、触媒層と高分子膜との接着性に劣り、その結果、微少な隙間が生じて界面において分離することがあった。

【0008】さらに、触媒層の原料となる塗料を高分子膜の表面に塗布するとき、触媒層用塗料に含まれる溶媒が高分子膜を溶解したり、膨潤させたりして良好な膜電極接合体が得られないことがあった。

【0009】本発明は、燃料電池の生産性が飛躍的に高められると同時に、得られる燃料電池の性能も大きく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成するために、本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法においては、基材を連続して移送し、この基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して基材上に第一の触媒層を形成し、それと同時にまたはその後に水素イオン導電性を有する樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布して第一の触媒層上に電解質層を形成し、それと同時にまたはその後に貴金属を担持する固形物と水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して電解質層上に第二の触媒層を形成して三層積層帯を作製する。次に、この三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製して、これを膜電極接合体とする。

【0011】ここで、第一の触媒層の幅  $W_1$ 、電解質層の幅  $W_2$ 、および第二の触媒層の幅  $W_3$  が、 $W_1 \leq W_2$  と  $W_3 \leq W_2$  を満たすようする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。

【0013】（第一の実施の形態）図 1 に、本実施の形態に係る膜電極接合体の概略構成図を示す。ここで、9 は膜電極接合体を連続して作製する際に用いるテープ状の基材であり、この上に各層が形成される。201 は第一の触媒層であり基材 9 の上に形成される。また、301 は高分子電解質層（高分子膜）であり、第一の触媒層の上に形成される。さらに、401 は第二の触媒層であり、高分子電解質層 301 の上に形成される。

【0014】このような膜電極接合体は、次のように作製する。即ち、まず、ポリエチレンテレフタレート製またはガス透過型集電体からなる基材 9 を連続して移送しながら、その上に白金や白金合金等の触媒を担持する貴金属担持カーボン粉末、水素イオン導電性を有するフッ素樹脂、及び溶媒とが混合された塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、第一の触媒層 201 を形成する。

【0015】ここで、カーボン粉末としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンブラックが使用できる。また、フッ素系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロスルホン酸等の単独または複数種が使用できる。さらに、溶媒としては、水、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、 $n$ -メチル-2-ピロリドン等の単独または複数種が使用できる。また、溶媒の添加量は、カーボン粉末を 100 として重量比で 10~400 とするのが良い。

【0016】第一の触媒層 201 の形成と同時に、または、その後、水素イオン導電性を有するフッ素樹脂を主成分とする塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、第一の触媒層 201 上に高分子電解質層 301 を形成する。

【0017】次いで、貴金属担持カーボン粉末、水素イオン導電性を有する樹脂、及び溶媒を含む塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、高分子電解質層 301 上に第二の触媒層 401 を形成する。第一の触媒層 201 と第二の触媒層 401 の膜厚は、3~100  $\mu\text{m}$  の範囲とするのが良い。

【0018】こうして、三つの層が積層された帯状物（以下、三層積層帯という）を作製する。なお、ここで塗料を塗布する際には、第一の触媒層 201 の幅  $W_1$ 、高分子電解質層 301 の幅  $W_2$ 、および第二の触媒層 4

01の幅 $W_1$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_1 \leq W_2$ を満たすことが必要である。

【0019】次に、得られた三層積層帯を基材9から剥がし、所定の形状に打ち抜いて三層構造の積層体（以下、三層積層体という）、即ち膜電極接合体を作製する。次いで、この膜電極接合体の両面に撥水处理されたカーボンペーパーを貼り合わせて電極を作製する。さらに、この電極の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水とガスの流通用のマニホール孔を形成する。

【0020】一方、外寸20cm×32cm×1.3mm、深さ0.5mmの、フェノール樹脂を含浸する黒鉛板からなる導電性セバレータ板を2枚準備する。このセバレータ板の内1枚は燃料ガス流通用の流路を、もう1枚は酸化剤ガス流通用の流路を備えたものとし、その流路と前記した電極のマニホール孔とが接合するようにして、電極の表面と裏面から重ね合わせて接合し、最終的に図9に示す単電池を作製する。

【0021】本実施の形態によれば、基材上に各層用塗料を連続して塗布して各層を形成するため、膜電極接合体を構成する各層の境界面での接着強度が高くなり、カーボン粉末が凝集することなく、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のパラツキが小さく、ひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0022】また、従来の、塗布と休止を繰り返すスクリーン印刷法や、シートに一枚一枚塗布していた方法において発生していた、塗布を休止する間に塗料中のカーボン粉末が凝集してノズルから均一に供給できなくなる不具合が解消され、燃料電池の生産性が飛躍的に高められる。

【0023】さらに、従来、高分子電解質層は機械的強度に劣り、また、溶媒により膨潤し易いために三層積層体を得るのが困難であったところ、本実施の形態によれば、塗料を連続して塗布して各層を形成することにより、容易に三層構造の膜電極接合体を得ることができる。また、高分子電解質層は、機械的強度の高い第一の触媒層と第二の触媒層によって保護され、触媒層同士も接触しなくなるため、得られる燃料電池のリーク不良等が有効に防止できる。

【0024】本発明では、図1に示すように、第一の触媒層201と第二の触媒層401を、互いの外縁が重なる矩形形状に形成されるように塗料を間欠的に塗布するのが好ましい。これにより、図示しない後の工程で、得られた膜電極接合体をシート状に打ち抜く際に、その打ち抜き形状を触媒層の矩形形状に合致させれば、高価な貴金属を含む触媒層のロスが極力防止でき、燃料電池の製造コストが低減される。

【0025】図2に図1のA-A断面を示す。本発明では、図2に示すように、第一の触媒層201の矩形形状

における、基材9の移送方向の長さ $L_1$ 、高分子電解質層301の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_2$ 、および第二の触媒層201の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_3$ が、 $L_1 \leq L_2$ と $L_1 \leq L_3$ を満たすように塗料を塗布するのが好ましい。これにより、触媒層201と触媒層401とが、積層後に実質的に接触しなくなり、得られる燃料電池のリーク不良等を抑制できる。

【0026】また、図1と図2に示すように、高分子電解質層301が第一の触媒層201を包み込むように形成するのが好ましい。これにより、得られる燃料電池のリーク不良がより効果的に抑制できる。

【0027】また、触媒層201と高分子電解質層301の層間には、塗料の組成を変更することにより層間の接着性を高める中間の層を形成するのが好ましい。これにより、膜電極接合体を構成する各層の境界面での接着強度がさらに高くなり、得られる燃料電池の放電率や寿命特性がさらに向上する。

【0028】さらに、第一の触媒層201と第二の触媒層401の固形分濃度がそれぞれ10～99%、好ましくは15～99%となるように、乾燥処理等の手段を用いて各層を形成するのが良い。また、高分子電解質層301の固形分濃度が10～99%、好ましくは15～99%、より好ましくは15～99.9%となるように、乾燥処理等の手段を用いて各層を形成するのが良い。これにより、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。また、各層の固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、各層を同時になく順次形成した場合でも、三層が混在せず明瞭に分離した高品質の膜電極接合体が得られる。

【0029】なお、高分子電解質層301は、図1に示すように帯状に連続的に形成しても良いが、第一の触媒層201と第二の触媒層401を構成する矩形形状と互いの外縁が重なる矩形形状になるように間欠的に塗布して形成しても良い。

【0030】これらの層を塗布により形成する方法としては、例えば、特許第2842347号公報や特許第3162026号公報に開示された方法が適用できる。ここでは、塗料の塗布と乾燥とを順次繰り返す方法、2種の塗料を同時に塗布して乾燥する方法、3種の塗料を同時に塗布して乾燥する方法のいずれの方法でも良い。また、貴金属担持カーボン粉末には、フッ素系樹脂を予め付着させたものを用いても良い。即ち、前述するフッ素系樹脂を、例えば三井鉱山（株）製ヘンシェルミキサーを用いてカーボン粉末に予め被着させておくこともできる。

【0031】（第二の実施の形態）図3に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。1は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、スリット10

1、102、103、マニホール104、105、106、サックバック装置5、塗料供給装置6、7、8より構成される。ここで、サックバック装置5は、ノズル1の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホール中の塗料を吸引する。また、塗料供給装置6は、各マニホールに塗料を供給するものであり、塗料貯溜用のタンク601、塗料の送液ポンプ602、塗料の送液の切替を行う三方バルブ603から構成される。塗料供給装置8も同様の構成であり、塗料供給装置7は、三方バルブを備えない以外は、塗料供給装置6、8と同様の構成である。また、10はロールであり、基材9を連続して移送する。

【0032】この装置は、ノズル1に、スリット、マニホール、塗料供給装置をそれぞれ3基ずつ備えており、ロール10により連続して移送される基材9上に塗料が同時に塗布される。

【0033】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、ノズル1のマニホール104へ第一触媒層用塗料2を送り込み、スリット101から押し出し、ロール10によって連続的に移送される基材9の上に塗布して触媒層201を形成する。

【0034】ここでは、触媒層201が基材9上で帯状に整列する矩形形状に形成されるように、三方バルブ603を切り替え、ノズル1への塗料の供給を停止すると同時に、塗料を吸引するサックバック装置5を作動させ、ノズル1内部の塗料2を吸引しながら塗料を間欠的に供給する。さらに触媒層401は、触媒層201と同様にして、触媒層201の矩形形状と外縁が重なるように、触媒層201と同様にして塗料を間欠的に塗布する。また、高分子電解質層301はマニホール105とスリット102に塗料を供給して帯状に連続的に塗布する。この際、第一の触媒層201の幅 $W_1$ と第二の触媒層401の幅 $W_2$ 、高分子電解質膜301の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_2 \leq W_3$ を満たすようにする。

【0035】さらに、第一の触媒層201の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_1$ 、高分子電解質層301の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_2$ 、および触媒層201の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_3$ が、 $L_1 \leq L_2$ と $L_2 \leq L_3$ を満たすようにする。

【0036】こうして、本実施の形態では、各層の原料となる3つの塗料をノズル1からはば同時に供給して三層積層帯が作製される。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0037】また、ここでは、各層の原料に用いる塗料の粘度と固形分濃度の調整は極めて重要であり、各層を安定して形成するために、塗布を供給する速度により変化するせん断速度を同一とするときの各層の塗料の粘度ができるだけ均等になるようにする。具体的には、剪断速度が1000 (1/sec) のとき、各層の塗料粘度

は0.01~10 Pa・Sの範囲内になるようにし、かつ塗料2~4の粘度は中間の値のものを基準として $\pm 200\%$ 以内に収まるようにする。

【0038】本実施の形態によれば、基材上に各層用の塗料を同時に塗布して各層を形成するため、膜電極接合体を構成する各層の境界面での接着強度が格段に高くなり、また、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、ひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0039】(第三の実施の形態) 図4に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。1、12、13は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット2、12、13、マニホール2、3、4より構成される。ここで、サックバック装置5は、ノズル1の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホール中の塗料を吸引する。ノズル12のみ、サックバック装置5を備えず、塗料を連続的に供給する。また、10はロールであり、基材9を連続して移送する。

【0040】この装置は、スリットとマニホールからなるノズルを基材の移送方向に3基備えており、移送方向に直列した3基のロール10によって連続して移送される基材9上に塗料が同時に塗布される。

【0041】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、基材9が移送される方向に直列したノズル11~13のマニホールへ触媒層用塗料2、4、高分子電解質層用塗料3をそれぞれ送り込み、ノズル11~13のスリットから押し出し、ロール10によって連続的に移送される基材9の上に順次塗布する。ここでは、隣接するロール10の間に設置された乾燥装置14、15により、触媒層201、高分子電解質層301、および触媒層201の各層の固形分濃度が10~99%、好ましくは15~99%となるようにオンラインで乾燥処理して各層を順次形成する。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0042】本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。

また、固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、このように各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せずに明瞭に分離した高品質の膜電極接合体が得られる。また、各層の固形分濃度が前記した範囲内であれば、触媒層を、溶媒で溶解するときに層状に形成するのが困難となったり、触媒層を形成した後、その上に高分子電解質層を塗布するときに、触媒層に高分子電解質層用塗料が浸透して高分子電解質層を形成するのが困難となったりする不具合が防止できる。

【0043】(第四の実施の形態) 図5に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。1

6、17は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット、マニホールド、サックバック装置より構成される。ここで、サックバック装置は、ノズル1

6、17の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。また、2基のロールが、基材9を連続して移送する。

【0044】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に2基備えており、移送方向に直列した2基のロールによって、ノズル16で、触媒層201と高分子電解質層301が同時に塗布され、その後、ノズル17で、高分子電解質層301上に触媒層401が塗布される。

【0045】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、基材9が移送される方向に直列したノズル16、17のマニホールドへ触媒層用塗料、高分子電解質層用塗料をそれぞれ送り込み、ノズル16、17のスリットから押し出し、ロールによって連続的に移送される基材9の上に順次塗布する。ここでは、隣接するロールの間に設置された乾燥装置14、15により、第一の触媒層の固形分濃度が15～99%となり、高分子電解質層301および触媒層401の各層の固形分濃度が15～99%、好ましくは15～99.9%となるようにオンラインで乾燥処理して各層を順次形成する。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0046】本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。また、固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、このように各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せずに明瞭に分離した高品質の膜電極接合体が得られる。

【0047】なお、本実施の形態では各層を一度のオンライン処理で形成しているが、第一の触媒層201と高分子電解質層301とを二層構造になるよう形成した後、一旦巻き取り、再度オンラインで第二の触媒層401を形成してもよい。このように、第一の触媒層201と高分子電解質層301とが同時に塗布されて形成されれば、両層の接着強度が高められる。

【0048】（第五の実施の形態）図6に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。20、21は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット、マニホールド、サックバック装置より構成される。ここで、サックバック装置は、ノズル20、21の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。また、2基のロールが、基材9を連続して移送する。

【0049】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に2基備えており、移送方向に直列した2基のロールによって、ノズル20で、第

一の触媒層201が塗布される。その後、ノズル21で、第一の触媒層201上に高分子電解質層301と第二の触媒層401が同時に塗布される。

【0050】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、基材9が移送される方向に直列したノズル20、21のマニホールドへ触媒層用塗料、高分子電解質層用塗料をそれぞれ送り込み、ノズル20、21のスリットから押し出し、ロールによって連続的に移送される基材9の上に順次塗布する。ここでは、隣接するロールの間に設置された乾燥装置18、19により、第一の触媒層201の固形分濃度が15～99%となり、高分子電解質層301および第二の触媒層401の各層の固形分濃度が15～99%、好ましくは15～99.9%となるようにオンラインで乾燥処理して各層を順次形成する。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0051】本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。また、固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、このように各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せずに明瞭に分離する高品質の膜電極接合体が得られる。

【0052】なお、本実施の形態では各層を一度のオンライン処理で形成しているが、第一の触媒層201を単層構造になるよう形成した後、一旦巻き取り、再度オンラインで高分子電解質層301と第二の触媒層401を形成してもよい。このように、高分子電解質層301と第二の触媒層401とが同時に塗布されて形成されれば、両層の接着強度が高められる。

【0053】（第六の実施の形態）図7に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。23はガス透過型集電体（基材）である。また、201は第一の触媒層、301は高分子電解質層、401は第二の触媒層であり、それぞれガス透過型集電体23上に形成される。

【0054】本装置を用いて、ガス透過型集電体23上に各層を形成するときは、ノズルのマニホールドへ各塗料を送り込み、スリットから押し出し、連続的に移送されるガス透過型集電体23の上に塗布して第一の触媒層201、高分子電解質層301、および第二の触媒層401を形成して三層構造帯を作製する。

【0055】次に、図7に示すように、得られた三層構造帯ともう一方のガス透過型集電体23を、それぞれプレスロール22によりオンラインで供給しながら、両者を貼り合わせる。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。なお、ここでは、ガス透過型集電体に、カーボンペーパーを用いたが、その他カーボクロス、カーボン不織布等も使用できる。



【0056】本実施の形態によれば、触媒層とガス透過型集電体とをオンライン処理で貼り合わせるため、触媒層とガス透過型集電体との接着強度が高められ、得られる膜電極接合体の特性が向上する。

【0057】また、本実施の形態によれば、ガス透過型集電体と各層の接着強度が格段に高くなり、また、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、さらにひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0058】(第七の実施の形態)図8に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。24、25は塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット、マニホールド、サックバック装置より構成される。ここで、サックバック装置は、ノズル24、25の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。

【0059】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に2基備えている。移送方向に直列した2基のロールによって、ノズル24、25で、第一の触媒層201と第二の触媒層401が、図示しないロールによって連続的に移送される高分子電解質の帯状体(高分子膜)26の両面から同時に塗布される。

【0060】本装置を用いて、高分子電解質の帯状体26上に各層を形成するときは、ノズルのマニホールドへ各塗料を送り込み、スリットから押し出し、連続的に移送される高分子電解質層301の両面に塗布して第一の触媒層201および第二の触媒層401を形成する。この際、第一の触媒層201の幅 $W_1$ と第二の触媒層401の幅 $W_2$ 、高分子電解質層301の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすようにする。

【0061】次に各層の固形分濃度が15~99%の範囲内となるように乾燥装置18により乾燥処理して各層を形成し、次いで第一の触媒層201と第二の触媒層401の表面にガス透過型集電体を図7に示すプレスロールで接着させる。さらに、第一の実施の形態と同様にし膜電極接合体、単電池を作製する。

【0062】なお、ここでは、特許第3162026号公報に開示された方法で塗布するが、特開平10-340727号公報に開示された方法も適用できる。

【0063】本実施の形態によれば、高分子電解質層の両面に第一の触媒層201と第二の触媒層401が同時に形成されるので、触媒層の収縮によって、高分子電解質層の平坦性を損なわれることがない。

【0064】また、本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、触媒層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、ガスの透過性が向上して得られる膜電極接合体の特性が向上する。

【0065】さらに、本実施の形態によれば、ガス透過

型集電体と各層の接着強度が格段に高くなり、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、さらにひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0066】

【発明の効果】本発明の膜電極接合体の製造方法によれば、各層用の塗料を連続して塗布して触媒層と高分子電解質層を形成することから、層間の接着強度が格段に高くなり、また、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、さらにひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第一の実施の形態に係る膜電極接合体の概略図

【図2】 第一の実施の形態に係る膜電極接合体の断面図

【図3】 第二の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図4】 第三の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図5】 第四の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図6】 第五の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図7】 第六の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図8】 第七の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図9】 燃料電池を構成する単電池の概略図

【符号の説明】

101、102、103	スリット
104、105、106	マニホールド
201	第一の触媒層
301	高分子電解質層
401	第二の触媒層
601、701、801	タンク
602、702、802	送液ポンプ
603、703、803	三方バルブ
11~13、16、17、20、21、24、25	ノズル
2、4	触媒層用の塗料
3	高分子電解質層用の塗料
5	サックバック装置
6~8	塗料供給装置
9	基材
10	ロール
14、15、18、19、27	乾燥装置

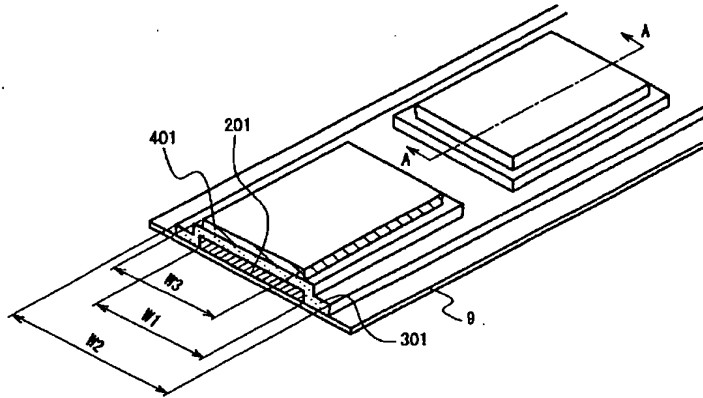
13

14

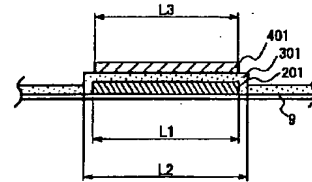
22 プレスロール \* 31  
 23 ガス透過型集電体 32  
 26 高分子電解質の带状 33  
 体 \*

高分子膜  
 燃料極  
 空気極  
 セパレータ

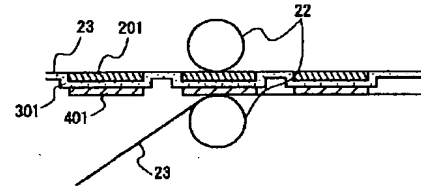
【図1】



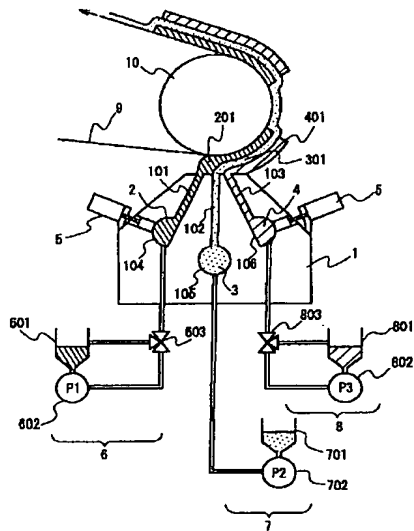
【図2】



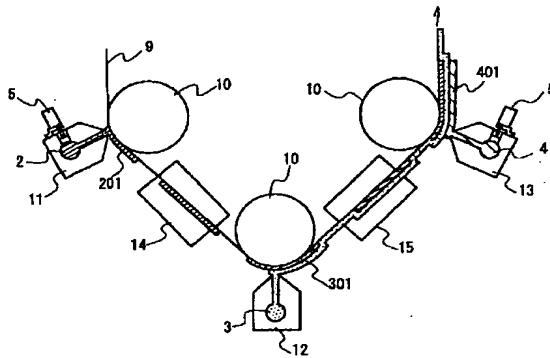
【図7】



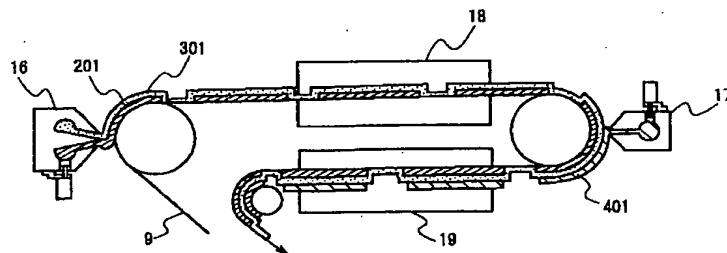
【図3】



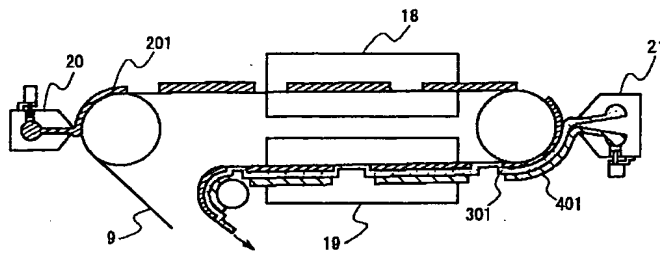
【図4】



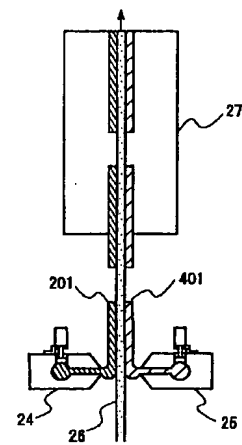
【図5】



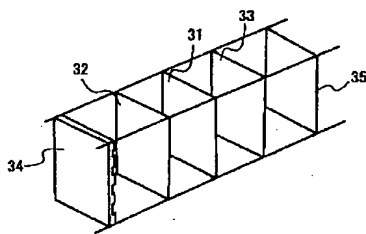
【図6】



【図8】



【図9】



電極 : 燃料極-高分子膜-空気極  
 単電池 : セパレーター-燃料極-高分子膜-空気膜-セパレーター

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB08 BB11 DD08  
 EE03 EE17 HH03 HH05  
 5H026 AA06 BB04 BB06 CX05 EE02  
 EE18 HH03 HH05